

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : **59-228012**

(43)Date of publication of application : **21.12.1984**

(51)Int.Cl.

**D01D 5/06**

(21)Application number : **58-102772**

(71)Applicant : **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **10.06.1983**

(72)Inventor : **MIZOGUCHI TAKAHISA**

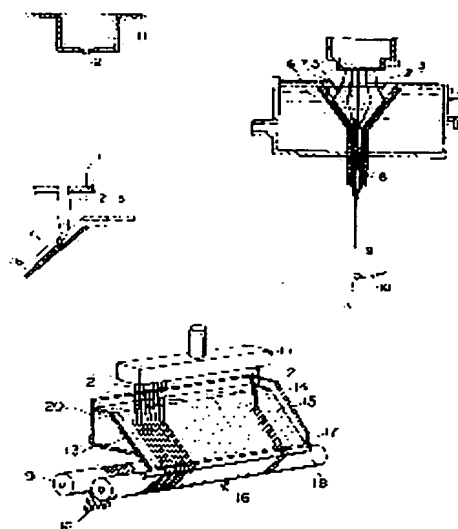
**KYOYA KANJI**

**(54) WET SPINNING PROCESS**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To manufacture high-quality filaments at a high speed, by extruding the spinning dope into air in the form of narrow streams, introducing the dope into a coagulation liquid flowing in the form of a film wetting the wall, and coagulating the dope while transferring together with the flowing coagulation liquid.

**CONSTITUTION:** The spinning dope is extruded from the spinneret 1 into air in the form of narrow streams 2, and introduced into a coagulation liquid to effect the coagulation and regeneration. In the above wet spinning process, the narrow stream 2 extruded into air is introduced into the coagulation liquid layer flowing in the form of a film wetting the wall, preferably into a liquid layer formed to the inner surface of a funnel-shaped opening 6, or into the liquid layer 15 formed on a plane 13 inclined against vertical direction, and is coagulated and regenerated in the course of moving together with the flow of the liquid layer 7 or 15. The nozzle 12 of the spinneret 1 is preferably the protruded one furnished with a capillary.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—228012

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 01 D 5/06

識別記号  
1 0 3

庁内整理番号  
6613—4L

④ 公開 昭和59年(1984)12月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 湿式紡糸方法

① 特 願 昭58—102772

② 出 願 昭58(1983)6月10日

⑦ 発 明 者 溝口隆久  
延岡市旭町6丁目4100番地旭化  
成工業株式会社内

⑧ 発 明 者 京屋幹治  
延岡市旭町6丁目4100番地旭化  
成工業株式会社内  
⑨ 出 願 人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

明 細 書

1. 発明の名称

湿式紡糸方法

2. 特許請求の範囲

1. 紡糸原液を一旦空気中に複数本の細流として吐出し、次いで、凝固、再生浴へ導く紡糸方法において、紡口より吐出された紡糸原液細流を濡れ膜状態で流動している凝固再生液へ導入し、該凝固再生液と共に移動させながら凝固・再生を行い、その後、該凝固再生液と分離して、糸糸を引き取ることとを特徴とする湿式紡糸方法
2. 凝固再生液が濡れ膜状態の流動層を形成した後、自由落下して糸糸と併走落下することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の湿式紡糸方法
3. 紡口が複数本のキャピラリーを有する突起紡口であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の湿式紡糸方法
4. 濡れ膜流動層が、円錐台形又はロータ開口部の内面形成されていることを特徴とする特許請

求の範囲第1項に記載の湿式紡糸方法

5. 濡れ膜流動層が鉛直方向に対し傾きを持つた平面上に形成され、紡糸原液の吐出紡孔が横一列に配設された紡口を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の湿式紡糸方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、湿式紡糸方法に関する。更に詳しくは紡糸原液を一旦空気中に吐出し、次いで凝固、再生浴へ導くいわゆるエアギャップ (air gap) 紡糸方法といわれる湿式紡糸方法を改良し、高選糸性を高めた新規な湿式紡糸方法に関するものである。

従来のエアギャップ紡糸方法は第1図(a)及び(b)に示すように、紡口より空気中へ紡糸原液を細流として吐出し、次いで実質的には静止した凝固、再生浴へ導くようにした紡糸方法である。これに対し本発明は、凝固、再生浴から、凝固、再生液がロータの内側に或いは斜板上に流動する薄い層、すなわち濡れ膜状態になつており、その部分へ紡糸原液細流を導くようにした紡糸方法である。

第1図は従来のエアギャップ紡糸方法を示す略図的側面図であり、第1図(a)はロート管を用いない場合を示し、第1図(b)はロート管を用いる場合を示している。図において1は紡糸口金（以後紡口と称する）、2は紡口1より吐出される紡糸原液細流、3は凝固、再生液を満した凝固、再生浴である。4はロート管を示す。

従来のエアギャップ紡糸方法は、紡糸原液と接触する時点での凝固、再生液は実質的に静止しているか、又は流動していてもその液速度は極めて遅いという欠点を有している。第1図(b)に示すような流動エアギャップ紡糸方法でも、紡糸原液細流が凝固、再生液とまさに接触し始める時点での液速は早くできない、というのは、この凝固、再生液の表面に流速を持たせようとすると、液の乱れや渦が発生したりするからである。また、方位によつて流速の差がでたりして、定常状態で紡糸ができなかつたりする。

第1図(b)に示すような凝固再生液を流動させている紡糸方法でも、凝固再生液と紡糸原液細流と

が最初に接する時点、すなわち、凝固再生浴3の表面においては凝固再生液の糸条走行方向への移動速度はゼロに近い状態になつている。このことは物理的に考えると容易に理解できる。ロート管4の出口の流速は、凝固再生浴3の表面からロート管4の出口までの高低差（ヘッド） $h$ によつてほぼ決まるといつてよい。すなわちロート管出口の流速  $V_e$  は  $\sqrt{2gh}$  で与えられることになる。この時ロート出口の断面積を  $S_1$  とし、ロート管4の入口部（上端部）での断面積を  $S_2$  とすると、ロート入口部での液速  $V_{eo}$  は  $\frac{S_1}{S_2} \sqrt{2gh}$  で与えられる。一般的にはロート入口部の径は数10mmであり、ロート出口径は数mmであるから、その断面積比  $S_1:S_2$  は1:25~1:100程度となり  $V_{eo}$  はかなり小さな値でしかなくなる。更にその上方である凝固再生浴表面では、殆んど糸条走行方向への液速がない状態である。

このように凝固再生浴の表面または凝固再生の初期の部分で液速が小さいと紡糸抵抗が生じ、物性が悪化したり、高速で糸条を引取ることができ

ない。また、エアギャップ部分における紡糸原液細流への引張り力が小さく、原液を引き伸ばす効果が減少してしまうことになる。すなわちエアギャップ部分での原液細流のドラフトが余りかからず、空気中で引伸ばそうというこの紡糸方法本来の効果を十分に活かせず終つてしまうのである。

本発明はこれらの問題点を一挙に解決し、また非常に安定した紡糸状態を実現した新規な湿式紡糸方法である。

本発明の目的は、湿式紡糸方法における高速紡糸化と、得られる糸条の物性の向上を可能とする紡糸方法を提供するにある。

このような本発明の目的を達成するための本発明の要旨は、紡糸原液を一旦空気中に複数本の細流として吐出し、次いで、凝固、再生浴へ導く紡糸方法において、紡口より吐出された紡糸原液細流を濡れ壁状態で流動している凝固再生液へ導入し、該凝固再生液と共に移動させながら凝固再生を行い、その後、該凝固再生液と分離して、糸条を引き取ることを特徴とする湿式紡糸方法である。

本発明の構成の本質は、濡れ壁状態で流動する凝固、再生液が、複紋本の原液細流を引っ張りながら凝固、再生を行つて行くことにある。

本発明でいう濡れ壁とは、円筒やロート及び平面を液体が連続的に覆いながら流下している状態を示しており、その形状に特別制約はない。湿式紡糸で用いられる凝固、再生液を連続的に且つ適量だけ平面又は曲面に供給し、一様に流れ落ちる薄層状の流れにしたものを濡れ壁流動層と表現することにした。

ロートの内面に濡れ壁を形成させようとする時は、特に流量に注意しなければならない。というのは、下へ行く程、径が小さくなつてゆくため流量が大きいと、ロートの下部で液留りができてしまい湿ましい濡れ壁流動層ができなくなる。また、円筒の様なものの内面に濡れ壁をつくらうとすると円筒の長さ大きく影響される。円筒の長さを余り長くすると、流量が小さいと下の方で濡れ壁流動層に割れ目が出来たり、逆に流量を増やすと入口近くで均一な層の形成ができなかつたりする。

従つて、濡れ壁を均一に且つ定常的につくるには、形状に合せた流量と面の勾配及び材質を考えなければならぬ。濡れ壁をつくろうとする面の粗度、材質と流す液体との適性もあるようである。テフロンのような疎水性のものは、水溶液系のもので流しても余り均一な薄膜状態の流れを形成しないという傾向がある。水溶液系ではガラスが比較的良好で、金属面も余り好ましい状態ではない。いずれにしても、本発明方法では、いかに定常的な流動薄膜を形成するかが紡糸を安定させる基本となる。

本発明の構成は極めて単純であり、空気中に吐出した湿式紡糸原液を濡れ壁状に流動する凝固・再生液に導入することから成り立っている。もちろん、エアギャップ長、原液の吐出速度、凝固・再生液の流速など個々の条件は取り扱う紡糸原液の組成、種類などにより異なるが、本質的にエアギャップ紡糸が可能な紡糸原液であるならば、本発明方法はいずれの場合においても有効である。本発明のエアギャップ方法を仮に濡れ壁エアギャ

ップ紡糸方法（以下濡れ壁AG法と略する。）と呼ぶことにすると、本発明濡れ壁AG法は従来のAG法に比べて3つの点で極めて優位である。すなわち、第1に、空気中に吐出された紡糸原液を濡れ壁流動層が引つ張り空気中で原液の細化が行われること、第2に、濡れ壁流動層は、紡糸原液と接触する時点で、すでにながりの流速を持つており、紡糸抵抗が低いということであり、第3に、濡れ壁状態で流動する凝固・再生液量は、従来のエアギャップ紡糸のそれに比べ、極端に少なくて済むということである。これらの3点は、高速紡糸を行うにあつては、極めて重要である。すなわち、高速紡糸を行うには、原液又は糸条物の延伸が高い程、また紡糸抵抗が低い程有利であるが、本発明方法は既にこの様な条件をみごとに満足している。更に、これらの延伸と抵抗の低減を行いながら、凝固・再生液の減量をも同時に果たすという点も兼ね備えており、経済的、工業的にも有利である。

湿式紡糸原液の空気中へのマルチフィラメント

としての吐出は、特別、難しいということはないが、粘度の高い原液の場合は吐出圧が大きくなるという点から紡口の  $L/D$  ( $L$ : 紡口の長さ、 $D$ : 紡口の径) を小さくすることが必要であり、逆に粘度の低い場合は紡口面からの原液の離れと曳糸長とが問題になる。また、マルチフィラメントといつても、単糸同志のお互いの紡口間隔が余り密であると、単糸密着が起つてしまう。ともあれ、湿式紡糸原液を空気中に吐出するには原液の粘度に応じた紡口で、適当な吐出速度と適当な紡口間隔を設定し、一定の圧力、吐出量で紡口より押出せばよい。この時、粘度が2000ポイズ以上のものなら、一般的に0.3mm以上の紡口径を選び、粘度が200ポイズ以下なら、紡口近傍が紡口面より、若干打出されている様な紡口や、細管又は注射針を埋め込んだ様な針状突起紡口を用いると安定した原液細流として空気中に吐出することができる。空気中に複数本の原液細流として吐出された紡糸原液は、紡口から解放された瞬間に、いわゆるプラス効果により一旦径を増大されるが、空気中を

落下する間に、自重及び引取り張力などにより引き伸ばされ、その径を減じてゆく。この空気中で、いかに引き伸ばしておくかというのは重要な問題である。それは、紡速はもちろんのこと、物性にも大きな影響を与える。すなわち、空気中で引き伸ばされても、それは単に原液を引き伸ばすだけで、引き伸ばした事による物性の変化はそれほど生じない。（但し、液晶を形成する場合には、物性変化も起り得る。）紡口径が変わつた位の事で、さほどの影響はない。ところが、凝固・再生液と接触した後引き伸ばすと、凝固、再生されながら引き伸ばされるため、配向や結晶化の状態が大いに変化し、多大な物性変化が引き起こされる。高速紡糸の最大の障害は抵抗であり、且つ、抵抗に依存する凝固・再生時の引き伸ばしである。従つて凝固・再生液と接触させる以前にできるだけ引き伸ばしておいて、そして凝固・再生液と接触したときからは、できるだけ糸条と凝固・再生液の液速度差を小さく保つて余分な引き伸しをかけないことが、高紡速で高物性を持つた糸条を得る

方法である。

本発明は、このような考え方に忠実な紡糸方法である。すなわち、紡糸原液細流は、流動する濡れ壁状態の凝固・再生液により引き伸ばされることになり、一旦、その凝固・再生液と接触した後には速度差を小さくする形で併走し、又は自由落下し、その抵抗のかかり具合は最小となる。これに対して、従来のエアギャップ紡糸方法は、どうしても極めて低速の凝固・再生浴にかなりの速度で落下する原液細流が突入し、その突入部分で引き伸ばされるという形となる。その引き伸ばされ方の違いを第2図の説明図(a)及び(b)に示す。(a)は従来のAG法の場合を示し、(b)は本発明の濡れ壁AG法の場合を示している。

図において1は紡口、2は紡糸原液細流、3は凝固・再生浴、5は流動する凝固・再生液、6はロータでありこの場合その一部を示している。7は濡れ壁流動層を示す。

従来のAG法の場合、第2図(a)に示す様に凝固・再生液の供給方向が水平方向になり、紡糸原液細

流と接触してから方向を曳糸方向に向けることになる。このため、空気中に吐出された紡糸原液に対しては、ブレーキとして働き、空気浴中での引伸し効果は全くなく、AG法のメリットを減じてしまっている。これに対し、本発明の濡れ壁AG法では、第2図(b)に示す様に、紡糸原液が凝固・再生液と接触するときには、すでに該液は斜面又は立面壁を流れており、曳糸方向への速度を持っている。このことにより、空気中に吐出された紡糸原液は引き伸ばされることになり、凝固・再生を受けるまでに延伸を受け、相対的に浴内での延伸が少なくて済む形になるのである。

第2図(b)で、空気中に吐出された紡糸原液は、凝固・再生液の流れの方向とは反対の方向(斜面上方側)に若干振れる。

この様になる理由は明確ではないが、恐らく表面張力の影響であろう。すなわち、空気中に吐出された紡糸原液は鉛直方向に落下してゆくが、凝固・再生液は斜面に沿って、ある傾きを持って流れ落ちてゆく。両者が接するとき、その接触角は

垂直でなく、斜面上方側が鋭角に、下方側が鈍角になる。一般に表面張力の有効な働き方は鋭角側に存在するから、紡糸原液は該張力バランスにより上方に引き上げられる様な形になるのではないかと考えられる。

もちろん、この持ち上り方は、凝固・再生液の流下量・流下速度などで異なり、表面張力だけのバランスで成り立っているものではなく、種々の力で決ってくるものと思われる。しかし、この紡糸原液が上方に少し持ち上った形になることは、紡糸そのものには不利にはならず、むしろ、空気中の原液細流同志の密着を防ぐかたちになつており、紡糸安定性に寄与しているようである。

第3図は本発明の濡れ壁AG法の一実施態様を示す略図の断面図である。図において、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7は前記第1図、第2図の説明に従う。

この実施例では凝固・再生浴3の中にロータ6を設定して、ロータ6の内側に凝固・再生液5による濡れ壁流動層7を形成し、紡口1より空気中に吐出した複数本の紡糸原液細流2を前記濡れ壁流

動層7に導入し、流速を持つ凝固・再生液の作用により引つ張り、ロータ細管部8を流下させ凝固・再生を行い、さらに空間を自由落下させ、糸道ガイド9の位置で糸条10より凝固・再生液を分離し、糸条10を引き取っている。

また、第4図、第5図及び第6図は他の実施態様を示す図である。この実施例では矩形の紡口を用いている。第4図は矩形の紡口を示す図であり、第4図(a)は紡口面図、第4図(b)は側面図、第4図(c)は前記(a)図におけるA-A'線の断面拡大図である。図において11は矩形紡口全体を示し、12は吐出口を示す。第5図は斜板上に濡れ壁流動層を形成し、矩形紡口を用いて紡糸する実施態様を示す斜視図であり、一部を切欠いて示している。図において、矩形紡口11より空気中へ吐出された紡糸原液細流2は斜板13上に凝固・再生液14により形成された濡れ壁流動層15に導入され、流動層の流れに従い流下して凝固・再生され、糸条16となり糸道ガイド17に至り走行方向を變向して、かつ凝固・再生液を分離し回転するロー

ル18及び19に導かれる。20は凝固、再生浴である。

第6図は第5図の実施態様に従い多フィラメントからなるトウ状物を紡糸する場合の実施態様を示す略図的側面図である。図において、2, 11, 16, 18, 20の説明は第5図に従う、紡糸された糸条16はロール18以下の多段延伸ロール21に導かれ、さらに乾燥ドラム22の設置された乾燥ドラム室23に導かれ乾燥されて、その後、スタッファボックス24を通り捲縮トウ25とされる。

第3図及び第5図に紡糸部の実施態様が示されているが、これらは一例であつて、本発明方法はこのような形態に限られるものではない。

また第1図(a)及び(b)に示す従来のAG法は種々の種類の糸条に適用されていることは衆知の事実であるが、本発明方法も原理的には従来のAG法が適用できる部分には十分に用いることが可能である。しかし本発明方法はいままですべて非常にAG紡糸が難しいとされていた糸条素材にも適用する

ことができる。特に凝固再生液の比重が紡糸原液の比重より大きい場合や、紡糸原液が凝固再生液と接触した時、表面だけが非常に早く凝固再生し内部の凝固再生が進行しにくい場合などに有効である。

本発明方法により紡糸される素材には、ビスコースレーヨン、端アンモニアレーヨン、ポリアクリロニトリル、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)などの湿式紡糸によつて製造されるものがある。

本発明方法が従来の方法に比べ、高速で紡糸可能であり、且つ得られた糸条の物性が優れているという点はすでに述べたが、更に本発明が従来のAG法に比べ有利なのは、紡糸原液の比重が凝固再生液の比重より軽い場合や、紡糸原液が紡口面から離れにくい場合にも安定性良く紡糸できるという点にもある。

すなわち、濡れ壁流動層が紡糸原液を引っ張る力を持っているので、紡糸原液の紡口面での吐出状態が非常に安定する。粘度の低いビスコースレ

ーヨンの場合などは、この効果が顕著である。ビスコースレーヨンの場合、ビスコース原液の比重に対しMüller浴の比重が大きく通常のAG法では糸立てが難しく、また粘度が低いために紡口より吐出された原液が紡口面にくつつきやすい。これは、凝固再生液が静止しているために、捲取り張力が紡口まで及ぼす、空気中に吐出されている紡糸原液が自己重量による引き伸ばしだけに近い形になるからと考えられる。本発明方法では、紡糸原液が凝固再生浴に入ると同時に、濡れ壁流動層に紡糸原液が引っ張られることにより、糸立て時の糸浮きがなく、紡口面へ曳糸力が働くため、紡口面への原液のくつつきも起らない。糸立て操作が強めて容易になるという効果も合わせ持っている。

また、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の場合には逆つた意味での効果が認められる。ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の濃硫酸溶液の紡糸は、液晶状態を利用した特殊な条件での紡糸である。

液晶状態は、紡糸原液の組成により決定されるのであるが、紡糸条件も、その液晶状態を十分に活かした形になつてることが望ましい。すなわち、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)紡糸原液は剪断力を与えられると液晶状態が強調され、分子鎖が剪断力方向に並び、強力発現に大きな効果をもたらすと考えられている。

紡糸過程における最大の剪断力の働く場所は、紡孔通過時であり、この紡孔通過時に液晶状態が発現され、その状態で凝固させると強力な大きな糸条が得られることになる。このポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)濃硫酸溶液の紡糸には、本発明で説明しているような従来のAG法が用いられている。しかし、従来の方法では紡孔を出た直後、いわゆるバラス効果が起り、紡孔内で発現した液晶状態が弱まつてしまうことになる。すなわち、紡孔を出たとたんに、剪断力が解放されるために分子鎖方向が若干ランダム化されるのである。これに対し、本発明方法では定常的に濡れ壁流動層が空気中に吐出されている紡糸原液細流を引っ

張っているもので、この液晶状態の保持がなされたまま凝固されることになる。従つて従来方法よりも強力があり、しかも紡糸抵抗も少ないことによる伸度の保持の効果も合い、高速度紡糸しても物性の低下を起さず良好な物性の糸条を得ることができる。

また、銅アンモニアレーヨン、ポリアクリロニトリルの場合も、濡れ壁流動層による空気中の紡糸原液細流の引つ張り細化により凝固再生液中での伸長が軽減される。この事により物性の低下が起らず良い物性の糸条が得られる。銅アンモニアレーヨンの場合、紡速を上げてゆくと糸が屈曲に対して弱くなってくるという性質があるが、本発明紡糸方法では、その傾向がかなり改善される。またポリアクリロニトリルの場合には、従来のAO法で得られる糸条は、しごきヤコスレに表面が弱く糸道ガイドなどに白粉が発生したりするといった現象が見られる。これに対し本発明方法ではこの白粉の発生が極めて小さくなり、加工性能が大幅に向上する。

糸としては驚くほど良好なものであつた。また工業スケールで一般的に用いられているビスコース原液とMüller浴とを使用して300m/分という高紡速を実現したという意味でも画期的であつた。尚、濡れ壁状に流下する凝固再生液の形成には第3図の装置を用い、ローットの形状はローット上端の径が75mmφで、開口角が90°細管部の径が6mmのものを用いた。凝固再生液の流速は1300ml/分とした。

#### 比較例1

実施例1と同様のローット及び紡糸装置を用いて第1図(b)に示す従来のAO法で紡糸を行つた。その結果、まず糸立てが難しく正常に糸条を走らせることができなかった。すなわち、ビスコースが凝固再生液の表面に浮き、チンゴ状にかたまつてしまい糸立てができない。

そこで実施例1のように凝固再生液を一旦濡れ壁状態にすると容易に糸条がローットの中へすいこまれてゆき、糸条が走行した。その後、徐々に凝固再生液の供給量を増してゆき第1図(b)に示す様

この様に、本発明方法は物性を維持しつつ紡速を高速度化するのに適したものである。本発明方法の有効性を具体的な実施例で更に詳しく説明する。  
実施例1

落球粘度からの換算粘度が73ポイズのビスコースレーヨン原液(セルロース濃度8.4wt%、平均重合度270、r値55、NaOH濃度6.5wt%)を内径0.2mmφの突起状吐出孔を有する紡口より、空气中に一旦吐出し、次いで濡れ壁状に流下する凝固再生液(55℃、硫酸濃度150g/l、硫酸ソーダ240g/l、硫酸亜鉛18g/lの水溶液)に導びき、浴液と一緒に1500mm自由落下させ糸道ガイドにて糸走方向を変えて、浴液と糸条とを分離して300m/分の速度で糸条を巻取つた。糸条はロールに巻付けたまま3分間放置して、充分凝固再生を進行させた後、紐状に巻き返し精練水洗を行い油剤処理を行つて85℃で乾燥した。得られた糸条の物性は乾強度1.8g/d、乾伸度16%を示し、若干通常の100m/分位で紡糸した糸条に比べ劣るものの、300m/分という高紡速で得られる糸

な紡糸状況にした。この時、凝固再生液の流量は2300ml/分であり、ローットの細管部での平均流速は約81m/分となる。

しかし、ローット開口部上端での流速は約0.5m/分であり、凝固再生液より比重の軽いビスコース原液をローット内へ引き込む程の力がないのはごく当然である。ともあれ糸条を立てられたので、実施例1と同様に300m/分でロールに巻こうとしたがどうしても250m/分位までしか巻取ることができなかった。また250m/分で巻取つた糸条を精練乾燥して物性を測定したが、乾強度1.4g/d、乾伸度8%と本発明に比べ極めて劣つた値を示した。

#### 実施例2

2460gの99.8%の濃硫酸に、540gの固有粘度4.18のポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)を溶かし、ポリアミド含有量18wt%の紡糸原液を常法に従い調整した。この紡糸原液を75~80℃に加熱して、0.07mmφの吐出孔を有する紡口(0.07mmφ、40ホール)から吐出し、10mmの空气中を



落下させた後、5℃の冷水による濡れ壁流動層へ紡糸原液を導き入れ、その後ローットの細管部を経て500mm自由落下させ糸道ガイドにて糸走方向を変え冷紡水と糸条とを分離させ一對の羽根ローラーを用いてネット上に400m/分で振り落した。ネット上で充分水洗し、トンネルドライヤーで乾燥して398m/分で捲取つた。この紡糸において用いた濡れ壁流動層の形態は円錐台形の筒の内部面を利用したもので上部の径は50mmφで出口となつている下部の口径は5mmである。上端面から下端面の高さは約35mmでこの円錐台の開口角は60°であつた。冷水の流量は1200ml/分とした。

この時、得られた糸条の物性は乾強度23.5g/d、乾伸度4.2%の値を示し、400m/分という高速で紡糸した糸条としては非常に優れた物性を示した。この実施例では凝固再生液として冷水を用いたが他に希硫酸を用いることもできる。

#### 比較例2

実施例2で調整したポリ(パラフエニレンテレ

フタルアミド)紡糸原液を用い、紡糸装置を第1図(b)に示すような形式にして紡糸した。すなわち従来A口法による紡糸を行つたのであるが、ローットの形状は、細管部の下端が2mmφに絞つてあることを除けば実施例1で使用したローットと同じ形状である。冷水量は1250ml/分であり、従つて2mmφの出口部での流速は約400m/分と計算され、これに対しローット上端での流速は0.3m/分と極めて遅い形になつている。この状態で糸条を引きとり実施例2と同様に400m/分でネットに振り込み、水洗乾燥を行つて糸条を400m/分で捲取つた。得られた糸条は、乾強度16.5g/d、乾伸度2.7%と本発明方法の実施例2で得られた糸条に比べ極めて物性が低いものであつた。

また実施例2で用いた紡糸装置、ローットをそのまま使用して従来A口法で紡糸しようとする、冷水流量が4500ml/分と非常に大きくなり、円錐台形のローット内部で渦が発生し、定常状態で糸条を引きとることができなかつた。

#### 実施例3

アクリロニトリル/アクリル酸メチルのモル比が90:10で、数平均重合度が1600±50である共重合ポリアクリロニトリルを65%の硝酸に溶解した紡糸原液(共重合ポリアクリロニトリル濃度12%、0℃における落球粘度 $\eta_0=490$ )を0.35mmφ×24ホールの0.5mmの打出し紡口を用いて、空気中に細流として吐出した。空気浴長10mmを経て、30wt%、0℃の希硝酸水溶液からなる凝固液が濡れ壁流動層を形成して流動している凝固液に該原液細流を導き、次いで300mm自由落下させた後、150m/分で第1ロールに2回巻きつけシャワー水洗を行つた。続いて1kg/cm<sup>2</sup>のスチーム処理槽(内温125℃)を通し、第2ロールとの間で5倍に延伸し、乾燥して75d/24fのポリアクリロニトリル長繊維を得た。第2ロールの周速は750m/分であり、チーフワインダーの巻取り速度は700m/分として、約7%の乾燥収縮を許す状態で捲取つた。得られた糸条の物性は乾強度4.3g/d、伸度12.5%と通常の150m/分捲取りの糸条物性、すなわち、乾強度4.8g/d、

乾伸度15%に対し、遜色のないものであつた。凝固液の濡れ壁流動層は、実施例1で用いたローットを用い、凝固液流量を1200ml/分にして定常状態で流動する様にしている。この実施例では凝固液として希硝酸水溶液を用いたが、他に水を用いることもできる。また、アクリロニトリルの他の溶剤としてDMF(ジメチルホルムアミド)、DMAc(ジメチルアセトアミド)を用いることができる。その場合、凝固再生液は、DMF、DMAcの希薄水溶液を用いる。

#### 実施例4

粘度1800ポイズの銅アンモニアレーン紡糸原液(セルローズ濃度9%(以下%は重量百分率を示す)、平均重合度600、 $Uu/cell$ 比0.5、 $NH_3/cell$ 比0.95)を調整し、第3図に示す様な本発明方法で紡糸した。

すなわち、紡口口径0.5mm×48ホール重配列の紡口を用い、46g/分の吐出量で紡糸原液を空気中に吐出した。その時、紡糸原液細流が空気中を落下する距離は15mmとした。次いでローット

を用いて形成した温度48℃の温水による濡れ壁流動層へ該紡糸原液細流を導き入れ、その後、ロート細管部を経て1000mm自由落下させて糸道ガイドにて糸走行方向を変更し、温水と糸条とを分離した。次いで該糸条を10%硫酸水溶液で再生し、更に一對の羽根ローラーでネットコンベア上に張り渡し、5分間保持した後、5%硫酸水溶液で残屑を洗浄した。更に水洗、乾燥して75d/48fil.のキュプラアンモニウムレーヨン糸を得た。

この紡糸において使用したロートは上部のラッパ部の開口度90°、ラッパ部の上端の径は70mmであり、濡れ壁の形成される斜面の長さは約50mmである。該ラッパ部に繞いて、内径8mm、長さ50mmの細管部が連らなっている。このロートの上端面を水平に保ち、ラッパ部の上端面の全方向より凝固能を有する48℃の温水をオーバーフローさせて均一な濡れ壁流動層を形成させる。流動層の厚さはロートが円錐形をしているために位置によつて変化するが、上端から5mm位の所では厚さは0.5mm位になつてゐる。この時、温水の流量

は800ml/分であつたから、その位置での流速は約8mm/分である。紡糸原液の吐出線速度は4.9m/分であるので、この濡れ壁流動層は吐出紡糸原液を空気中で1.6倍に引張つてゐる。

このようにして得られたキュプラアンモニウムレーヨン糸の物性は、乾強度2.3g/d、乾伸度14%であり、通常の紡糸方法で得られる糸条物性に比べて極めて良好な値を示すものであつた。

#### 実施例5

実施例3で用いた共重合ポリアクリロニトリル紡糸原液を、第4図に示す様な矩形打出し紡口を用いて空気中に吐出した。用いた矩形紡口は0.4mmφ×1200ホール、紡口ピッチ3mmに形成したものであつた。後の工程は第5図、第6図に示す実施態様に従つた。吐出した紡糸原液細流は空気浴10mmを経た後、凝固、再生液としての希硝酸水溶液により斜板上に形成された濡れ壁流動層に導き、凝固、再生液と共に併走させた後、糸ガイドで糸条から凝固、再生液を分離し、第1ロールへ引き取り、その後は1200フィラメントを束ねて温

水中(80℃)でロールを用いた多段延伸を行い、次いで乾燥し、スタッファボックスで捲縮をかけて、5000デニール、1200フィラメントのトウを捲取速度320m/分で得た。得られたトウは通常の紡糸方法で得られたものと特別変つたところはなく、物性的にも、またスライバー化する工程における特性も従来のトウと同等と評価された。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のエフギャップ紡糸方法を示す略図的側面図であり、第1図(a)はロート細管を用いない場合を示し、第1図(b)はロート細管を用いる場合を示している。第2図は紡口から吐出された紡糸原液細流が従来の凝固、再生浴に導かれる場合と、本発明の紡糸方法における濡れ壁流動層に導かれる場合の紡糸原液細流の引き伸ばされ方の違いを示す説明図である。

第3図は本発明の一実施態様を示す略図的断面図である。

第4図は矩形の紡口を示す図であり、第4図(a)は紡口前面図、第4図(b)は側面図、第4図(c)は前記

(a)図におけるA-A'線の断面拡大図である。

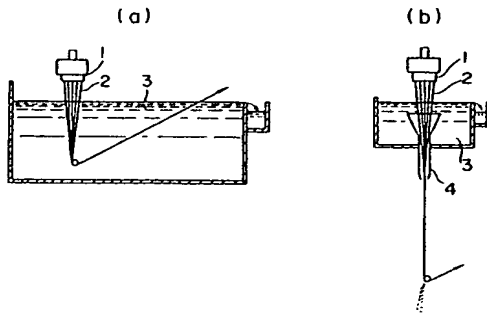
第5図は斜板上に濡れ壁流動層を形成し、矩形紡口を用いて紡糸する実施態様を示す斜視図であり、一部を切欠いて示している。

第6図は第5図の実施態様に従いポリアクリロニトリルを紡糸する場合の実施態様を示す略図的側面図である。

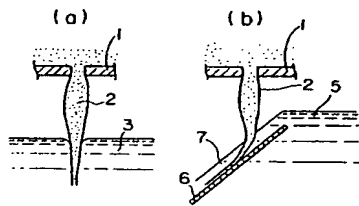
1…紡口、2…紡糸原液細流、3…凝固、再生浴、4…ロート細管、5…凝固、再生液、6…ロート、7…濡れ壁流動層、8…ロート細管部、9…糸道ガイド、10…糸条、11…矩形紡口、12…矩形紡口の吐出口、13…斜板、14…凝固再生液、15…斜板上に形成された濡れ壁流動層、16…糸条、17…糸道ガイド、18及び19…ロール、20…凝固、再生浴、21…多段延伸ロール、22…乾燥ドラム、23…乾燥ドラム室、24…スタッファボックス、25…捲縮トウ

特許出願人 旭化成工業株式会社

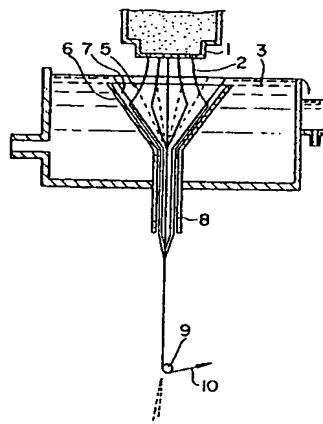
第1図



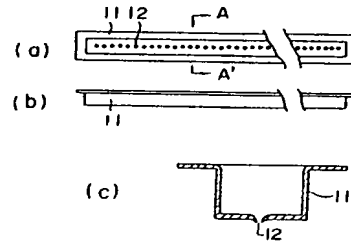
第2図



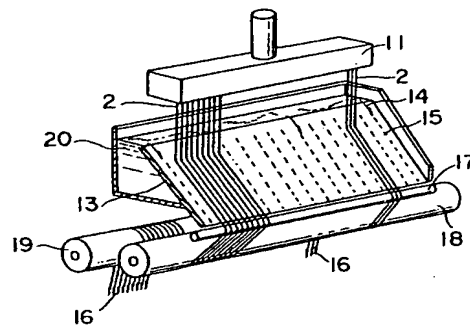
第3図



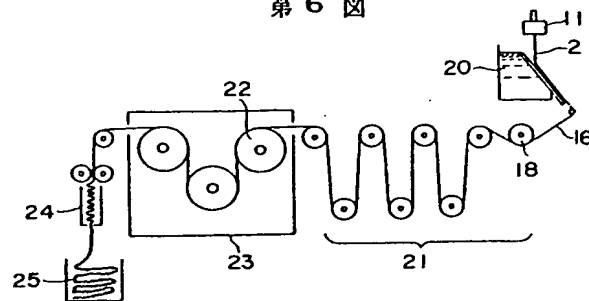
第4図



第5図



第6図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**